



PATENT  
1752-0145P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: TAKEUCHI, Masahiko et al Conf.: 7497  
Appl. No.: 09/933,946 Group: Unassigned  
Filed: August 22, 2001 Examiner: Unassigned  
For: PHOTO- OR HEAT-CURABLE RESIN  
COMPOSITION AND MULTILAYER PRINTED  
WIRING BOARD

L E T T E R

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, DC 20231

October 2, 2001

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2000-251055	August 22, 2000

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By Gerald M. Murphy, Jr. #42.874  
for Gerald M. Murphy, Jr., #28,977

GMM/CAM:bmp  
1752-0145P

P.O. Box 747  
Falls Church, VA 22040-0747  
(703) 205-8000

Attachment



日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

Bird Stewart, Kolasch + Bind, LLP  
70-05-8000  
SN 091933, 946  
Tolcendri et al.  
Filed: 8.22.2001

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日  
Date of Application:

2000年 8月22日

出願番号  
Application Number:

特願2000-251055

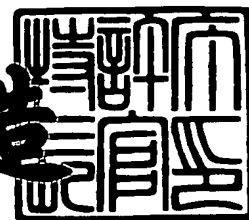
出願人  
Applicant(s):

新日鐵化学株式会社

2001年 8月31日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3077284

【書類名】 特許願

【整理番号】 SP083SA

【提出日】 平成12年 8月22日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C08K 3/36  
H05K 3/46

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県木更津市築地1番地 新日鐵化学株式会社電子材料開発センター内

【氏名】 竹内 正彦

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県木更津市築地1番地 新日鐵化学株式会社電子材料開発センター内

【氏名】 水内 和彦

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区西五反田七丁目21番11号 新日鐵化学株式会社内

【氏名】 川里 浩信

【特許出願人】

【識別番号】 000006644

【氏名又は名称】 新日鐵化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100082739

【弁理士】

【氏名又は名称】 成瀬 勝夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100087343

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 智廣

【選任した代理人】

【識別番号】 100088203

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐野 英一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011970

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9720598

【包括委任状番号】 9712315

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光又は熱硬化性樹脂組成物及び多層プリント配線基板

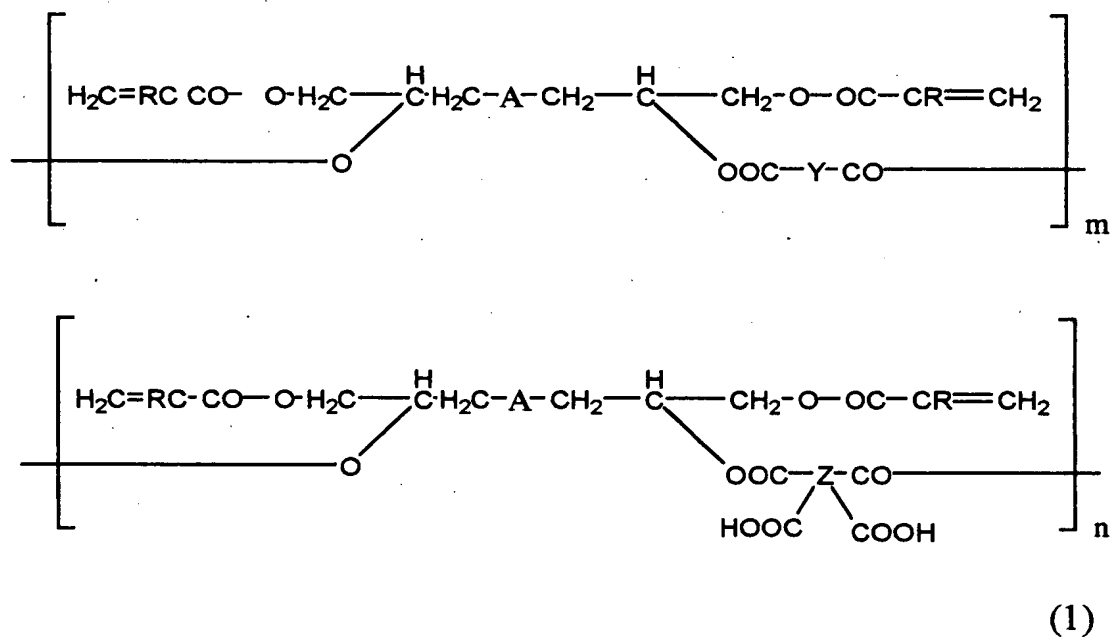
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 プリント配線板の樹脂絶縁層形成用の光又は熱硬化性樹脂組成物であって、樹脂形成成分 1 0 0 重量部に対し、平均粒子径が 5 n m ～ 0 . 5 μ m の無機フィラーを 0 . 0 1 ～ 5 重量部含有させたことを特徴とする光又は熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 2】 光又は熱硬化性樹脂組成物が、

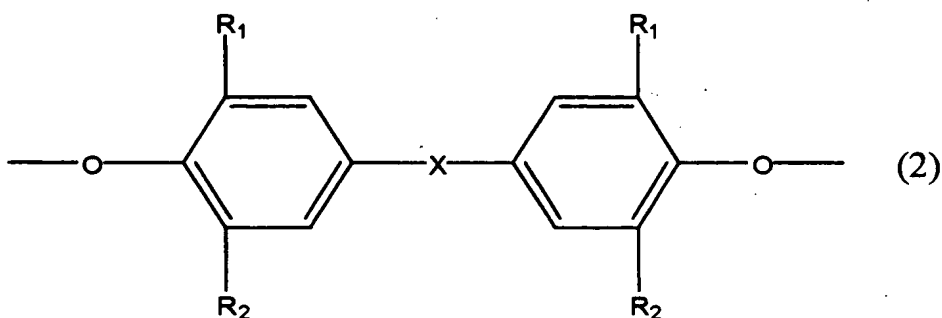
(A) 下記一般式 (1)

【化 1】



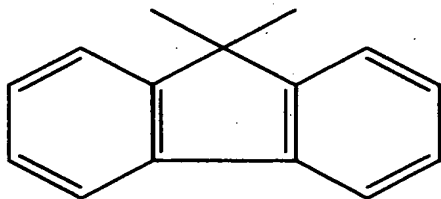
(但し、式中、Rは水素原子又はメチル基を示し、Aは式(2)で表される基を示す。Y及びZ多価カルボン酸又はその酸無水物の残基を示し、構造単位m:nはモル比で0/100～100/0の割合である)

【化 2】



(但し、式中、 $R_1$ 及び $R_2$ は水素原子、炭素数1～5のアルキル基、ハロゲン原子の何れかを示し、 $X$ は $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、

【化 3】



若しくは不存在を示す)で示される光重合性不飽和化合物100重量部に対し、  
 (B) エポキシ基を有する化合物0～50重量部、及び  
 (C) 光重合開始剤若しくは増感剤0～10重量部  
 を含有する請求項1記載の光又は熱硬化性樹脂組成物。

【請求項3】 無機フィラーが、シリカゾルである請求項1記載の光又は熱硬化性樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1、2又は3記載の光又は熱硬化性樹脂組成物の硬化物を樹脂絶縁層とした多層プリント配線基板。

【発明の詳細な説明】

## 【 0 0 0 1 】

## 【発明の属する技術分野】

この発明は、プリント配線基板の樹脂絶縁に適する光又は熱硬化性樹脂組成物及び光又は熱硬化性樹脂組成物から形成された樹脂絶縁層を有する多層プリント配線基板に関するものである。

## 【 0 0 0 2 】

## 【従来の技術】

近年、電子機器の小型化が進むにつれ、電子素子の高集積化を行なうためにプリント配線の多層化が進み、絶縁層と導体層を交互に形成、積層する所謂ビルドアップ工法が多く採用されるようになった。そして、ここで使用される樹脂絶縁材料には高い信頼性が要求されるようになってきている。また、配線板には表面保護や、搭載されるチップを保護するために表面に保護用の絶縁層を設けることも多い。

## 【 0 0 0 3 】

しかしながら、この多層配線基板において有機樹脂絶縁材料を用いる場合には、有機樹脂絶縁材料の熱膨張係数が半導体素子等の能動部品や容量素子、抵抗器等の受動部品、更には、酸化アルミニウム質焼結体やガラス繊維を織り込んだガラス布にエポキシ樹脂を含浸させて形成されるガラスエポキシ樹脂、若しくはシリコンウェハー等の基板との熱膨張係数に対し大きく相違しており、両者の熱膨張係数の相違に起因して大きな熱応力が生じると、該熱応力によって半導体素子や容量素子、配線導体等にクラックや割れ等が発生し半導体素子等を正常に作動させることができなくなると言う欠点を有していた。

## 【 0 0 0 4 】

ところで、樹脂絶縁材料に充填材を含有させることは古くから知られており、多層配線基板の樹脂絶縁層を構成する樹脂成分にフィラーを含有させることも知られている。例えば、特開平 9 - 1 4 8 7 4 8 号公報では、樹脂絶縁と配線との密着力向上のために樹脂絶縁表面を粗化する目的で使用されているが、本発明と目的が異なるばかりでなく、フィラー含有量が 5 ～ 5 0 重量%と大きく、この場合、冷熱衝撃試験に代表される信頼性試験において十分な効果を発揮することが

できない。

また、特開平 1 0 - 2 4 2 6 5 0 号公報においては、冷熱衝撃試験に代表される信頼性試験におけるわれの発生低減を目的とし、フィラーの添加による絶縁材料の熱膨張係数の低減によって実現させようとしているが、この場合もフィラー含有量が 1 0 ~ 9 5 重量%と大きく、樹脂絶縁層を加工した場合にファインパターンを得ることが難しい。

更に、多層配線基板のビルドアップ法等による製造において、湿式メッキ法とドライメッキ法とが知られているが、前者の方法は、凹凸を設けることが必要で高周波帯領域での使用には困難という問題があり、ドライメッキ法が好まれつつある。

#### 【 0 0 0 5 】

##### 【発明が解決しようとする課題】

したがって、本発明の目的は、配線板の樹脂絶縁層形成用の樹脂組成物として、冷熱衝撃試験に代表される基板の信頼性試験において信頼性の優れた硬化膜を与える光又は熱硬化性樹脂組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、ファインパターンに加工し得る樹脂組成物を提供することにある。更に、本発明は、耐熱性、耐溶剤性に優れ、更には多層プリント配線基板の層間絶縁層として適した樹脂硬化物を提供することを目的とする。

#### 【 0 0 0 6 】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を鋭意検討した結果、樹脂に特定粒子径範囲の微細フィラーを含有させることが特に配線基板の樹脂絶縁層として使用される際の微細クラックの抑止効果につながることを見出し、本発明を完成するに至った。

#### 【 0 0 0 7 】

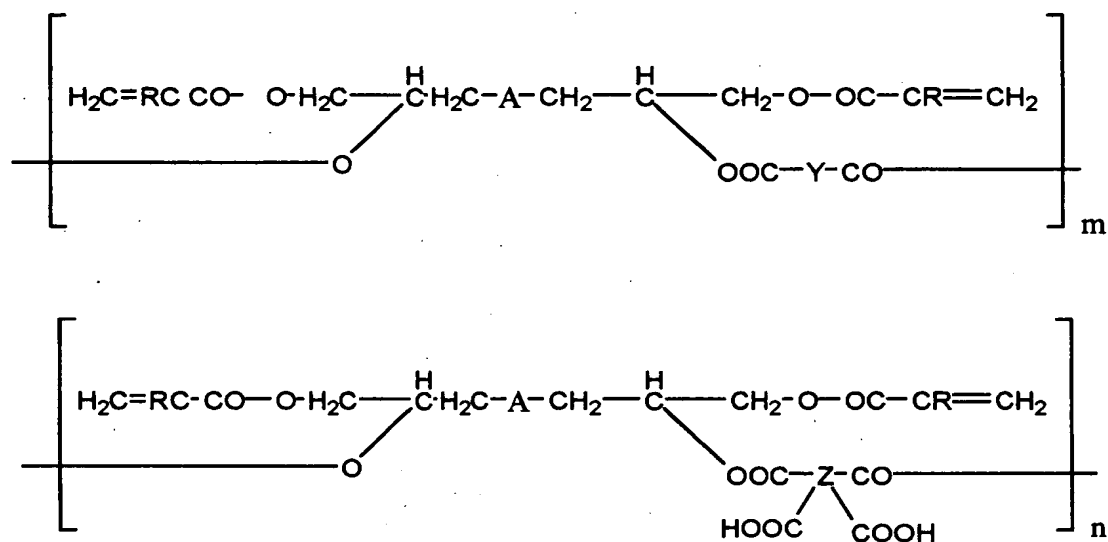
本発明は、多層プリント配線板の樹脂絶縁層形成用の光又は熱硬化性樹脂組成物であって、樹脂形成成分 1 0 0 重量部に対し、平均粒子径が 5 n m ~ 0 . 5  $\mu$  m の無機フィラーを 0 . 0 1 ~ 5 重量部含有させたことを特徴とする光又は熱硬化性樹脂組成物である。

また、本発明は、光又は熱硬化性樹脂組成物が、



(A) 下記一般式 (1)

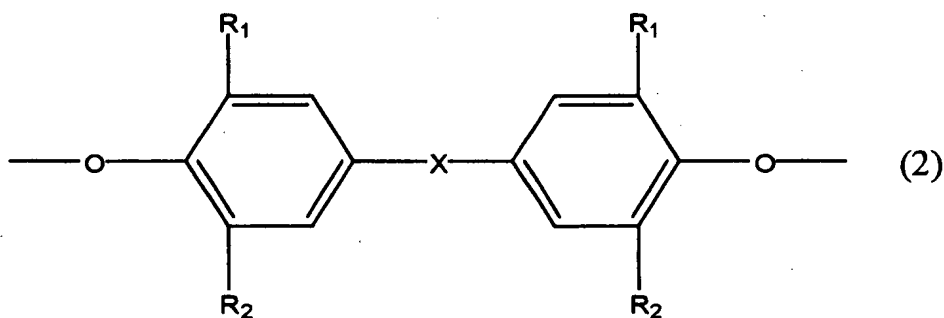
【化 4】



(1)

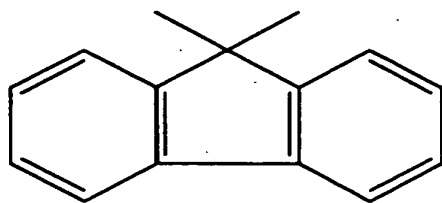
(但し、式中、Rは水素原子又はメチル基を示し、Aは式(2)で表される基を示す。Y及びZ多価カルボン酸又はその酸無水物の残基を示し、構造単位m:nはモル比で0/100~100/0の割合である)

【化 5】



(但し、式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は水素原子、炭素数1~5のアルキル基、ハロゲン原子の何れかを示し、Xは-CO-、-SO<sub>2</sub>-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-O-、-S-

## 【化 6】



若しくは不存在を示す)で示される光重合性不飽和化合物 100 重量部に対し、  
 (B) エポキシ基を有する化合物 0～50 重量部、及び  
 (C) 光重合開始剤若しくは増感剤 0～10 重量部  
 を含有する前記の光又は熱硬化性樹脂組成物である。

更に、本発明は無機フィラーが、シリカゾルである前記光又は熱硬化性樹脂組成物であり、また、本発明は前記光又は熱硬化性樹脂組成物の硬化物を樹脂絶縁層とした多層プリント配線基板である。

## 【0008】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の光又は熱硬化型樹脂組成物には、樹脂形成成分 100 重量部に対し、平均粒子径が 5 nm～0.5 μm のフィラーが 0.01～5 重量部含有されている。樹脂形成成分は、硬化後、樹脂となる成分であり、樹脂及びモノマー（硬化剤を含む）の合計として計算される。本発明の光又は熱硬化型樹脂組成物には、樹脂形成成分、フィラーの他に、開始剤、溶媒、その他の添加剤が含まれ得る。

## 【0009】

本発明の光又は熱硬化型樹脂組成物は、光重合性不飽和化合物とエポキシ基を有する化合物、光重合開始剤又は増感剤及びフィラーを必須成分として含有することが好ましい。より好ましくは、上記一般式(1)で表される光重合性不飽和化合物、すなわち(A)成分と、エポキシ基を有する化合物、すなわち(B)成分を樹脂形成成分として含有し、光重合開始剤又は増感剤、すなわち(C)成分を開始剤成分として含有し、平均粒子径が 5 nm～0.5 μm の無機フィラー、

すなわち (D) 成分をフィラーとして含有することが好ましい。これに加えて、  
(A) 成分以外の光重合性不飽和化合物、すなわち (F) 成分を含有することも好ましい。

## 【0010】

光重合性不飽和化合物は、エチレン性不飽和結合を有する常温液体の化合物が挙げられるが、好ましくは上記一般式 (1) で表される光重合性不飽和化合物、すなわち (A) 成分である。(A) 成分は、例えば、X を中心に含むビスフェノール類を、エポキシ化して、ビスフェノール類のエポキシ化合物とし、これに (メタ) アクリル酸を反応させて (メタ) アクリレート類とし、この (メタ) アクリレート類に多塩基酸の無水物を反応させて得ることができる。(A) 成分の製造方法は、上記製造方法に限定されないが、説明の便宜上、上記製法により製造する方法について、以下に説明する。

## 【0011】

一般式 (1) 及び (2) において、X として  $-CO-$  を含むビスフェノール類の具体例としては、ビス (4-ヒドロキシフェニル) ケトン、ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) ケトン、ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル) ケトン等を挙げることができ、また、X として  $-SO_2-$  を含むものとしてはビス (4-ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) スルホン、ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル) スルホン等を挙げることができ、また、X として  $-C(CF_3)_2-$  を含むものとしてはビス (4-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) ヘキサフルオロプロパン、ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル) ヘキサフルオロプロパン等を挙げることができ、また X として  $-Si(CH_3)_2-$  を含むものとしてはビス (4-ヒドロキシフェニル) ジメチルシラン、ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) ジメチルシラン、ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル) ジメチルシラン等を挙げることができ、また、X として  $-CH_2-$  を含むものとしてはビス (4-ヒドロキシフェニル) メタン、ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジブロモフェニル) メタン、ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-

ージクロロフェニル)メタン等を挙げることができ、また、Xとして-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-を含むものとしては2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)プロパン等を挙げることができ、また、Xとして-O-を含むものとしてはビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)エーテル等を挙げることができ、また、Xとして-S-を含むものとしてはビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)スルフィド等を挙げることができ、また、また、Xとして、上記フルオレン環を有する基を含むものとしては9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-クロロフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-ブromoフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-フルオロフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジブromoフェニル)フルオレン等を挙げることができ、また、Xが不存在のものとしては4,4'-ビフェノール、3,3'-ビフェノール等を挙げることができる。

## 【0012】

このようなビスフェノール化合物のエポキシ化は、通常のエポキシ化反応と同様に行うことができる。例えば、ビスフェノール化合物を過剰のエピクロルヒドリンに溶解した後、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物の存在下に、50～150℃、好ましくは60～120℃で1～10時間反応させる方法が挙げられる。

## 【0013】

また、エポキシ化合物と(メタ)アクリル酸との反応は、エポキシ化合物のエポキシ基の1モルに対し(メタ)アクリル酸を通常0.8～1.5モル、好まし

くは0.9～1.1モルの範囲で反応させるのがよい。この反応の際、希釈剤として、例えばメチルエチルケトン、メチルセロソルブアセテート等を用いることができる。また、反応を促進させるために、例えばトリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、メチルトリエチルアンモニウムクロライド、トリフェニルホスフィン等の触媒を用いてもよい。この触媒の使用量は、通常、反応原料混合物に対し0.1～10重量%、好ましくは0.3～5重量%であり、反応温度は60～150℃、好ましくは80～120℃であって、反応時間は5～60時間、好ましくは10～50時間である。

## 【0014】

また、上記一般式(1)中のY及びZについては、多価カルボン酸又はその酸無水物の残基を示し、好ましくは、Yは酸無水物の残基を、Zは酸二無水物の残基を示す。かかる残基Yを形成し得る多価カルボン酸又はその酸無水物としては、例えばマレイン酸、コハク酸、イタコン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、クロレンド酸、メチルテトラヒドロフタル酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビフェニルテトラカルボン酸、ビフェニルエーテルテトラカルボン酸又はこれらの無水物等を挙げることができ、これらはその1種のみを単独で用いることができるほか、2種以上を併用することもできる。

## 【0015】

この際のエポキシ(メタ)アクリレートと多価カルボン酸(又はその酸無水物)との反応は公知の方法で行なうことができる。また、使用する多価カルボン酸又はその酸無水物については、得られたフルオレン骨格含有樹脂の酸価を10mg KOH/g以上にして十分なアルカリ可溶性を発現させるために、好ましくは3塩基酸以上である多価カルボン酸又はその酸無水物若しくはこれらの混合物であるのがよい。

## 【0016】

上記一般式(1)で表されるA成分は、必ずしも上述したものに限定されるものではなく、また、2種以上の混合物としても使用することができる。更に、多価カルボン酸の無水物は、一無水物と二無水物を併用し、一無水物/二無水物の

モル比は0/100~100/0、好ましくは1/99~90/10とする。更にまた、(A)成分の0.5gをN-メチルピロリドン100mlに溶解した溶液を30℃で測定したインヘレント粘度が0.1dl以上であることが好ましい。

#### 【0017】

次に、エポキシ基を有する化合物、すなわち(B)成分については、密着性の向上、耐アルカリ性の向上等を目的として用いられるものであるが、このような目的で使用される(B)成分としては、例えばフェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェニル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂、フェニルグリシジルエーテル、p-ブチルフェノールグリシジルエーテル、トリグリシジルイソシアヌレート、ジグリシジルイソシアヌレート、アリルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基を少なくとも1個有する化合物等が挙げられる。

(B)成分と共にエポキシ硬化剤を使用することもできるが、(A)成分のようなカルボキシル基を有する化合物が存在すれば、硬化剤は使用しなくてもよい。

#### 【0018】

本発明の光又は熱硬化性樹脂組成物においては、上記(A)成分、(B)成分及び硬化剤等の樹脂形成成分の他に、その他の樹脂形成成分として、他の重合性又は縮合性を有する樹脂又はモノマーを(F)成分として配合することができるが、マトリックス樹脂成分がアルカリ可溶性である場合には、このアルカリ可溶性の性質が維持されるような樹脂を選択したり、配合量を定めることがよい。アルカリ可溶性の性質を維持することにより、基板の絶縁層加工でアルカリ現像する場合に、ファインパターンが形成可能となる。

#### 【0019】

このようにアルカリ可溶性の性質を維持したまま配合するのに適した樹脂又はモノマーとしては、アルカリ可溶性を有する樹脂の骨格を変化させただけのもや他のアクリレート類等が挙げられる。

## 【0020】

このアクリレート類としては、例えばヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート、クロロヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等の水酸基を有するものや、例えばアリル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、ブトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、 $\epsilon$ -ブチルアミノエチル（メタ）アクリレート、カプロラク톤（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、シアノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノ（メタ）アクリレート、エトキシエチル（メタ）アクリレート、エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、コハク酸（メタ）アクリレート、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メトキシエチル（メタ）アクリレート、シクロデカトリエン（メタ）アクリレート、グリセロール（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、イソシアネートエチル（メタ）アクリレート、ヘプタデカフロロ（メタ）アクリレート、オクタフロロペンチル（メタ）アクリレート、テトラフロロプロピル（メタ）アクリレート、トリフロロエチル（メタ）アクリレート、ジブロモプロピル（メタ）アクリレート等の脂肪族（メタ）アクリレート類や、例えばシクロヘキシル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、モルホリン（メタ）アクリレート等の脂環式変性（メタ）アクリレート類や、例えばフェニキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、フタル酸（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート等の芳香族（メタ）アクリレート類や、例えばフェノキシ化リ

ン酸（メタ）アクリレート、リン酸（メタ）アクリレート、ブトキシ化リン酸（メタ）アクリレート、オクトキシ化リン酸（メタ）アクリレート等のリン含有（メタ）アクリレート類や、例えばスルホン酸ソーダ（メタ）アクリレート等の水溶性（メタ）アクリレート類等が挙げられる。

#### 【0021】

また、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオール（メタ）アクリレート、長鎖脂肪族ジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ステアリン酸変性ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、プロピレンジ（メタ）アクリレート、グリセロール（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジビニルエーテル、テトラメチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニルジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレンジ（メタ）アクリレート、トリグリセロールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、アリル化シクロヘキシルジ（メタ）アクリレート、メトキシ化シクロヘキシルジ（メタ）アクリレート、アクリル化イソシアヌレート、ビス（アクリロキシネオペンチルグリコール）アジペート、ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、テトラブロモビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールSジ（メタ）アクリレート、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、フタル酸ジ（メタ）アクリレート、リン酸ジ（メタ）アクリレート、亜鉛ジ（メタ）アクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルエーテル等の二官能化合物が挙げられる。

#### 【0022】

更に、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、グリセロールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）



アクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、リン酸トリ（メタ）アクリレート、トリス（アクリロキシエチル）イソシアヌレート、トリス（メタクリロキシエチル）イソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ウレタントリ（メタ）アクリレート、エステルトリ（メタ）アクリレート、ウレタンヘキサ（メタ）アクリレート、エステルヘキサ（メタ）アクリレート、トリビニルエーテル、ヘキサジビニルエーテル等の三官能以上の化合物が挙げられる。

【0023】

そして、エチレン性不飽和基を有する上記の単官能化合物、二官能化合物及び三官能以上の化合物に関して、そのカプロラクトン、プロピレンオキサイド、エチレンオキサイド変性物等も同様に使用可能である。また、他の重合性モノマー、例えばビニルアセテート、ビニルカプロラクタム、ビニルピロリドン、スチレン等のビニル化合物等の単官能化合物も必要により使用することができる。更に、ポリエステル樹脂、ポリビニル系樹脂等も必要により使用することができる。そして、これらの単官能化合物、二官能化合物及び三官能以上の化合物並びにその変性物又は樹脂については、その1種のみを単独で使用できることは勿論、2種以上を併用して使用することもできる。

特に、本発明の樹脂組成物として、アルカリ可溶性に加えて優れた光硬化性、すなわち高感度化が要求される場合には、重合可能な二重結合を1分子中に2つ（二官能）以上、より好ましくは3つ（三官能）以上有する樹脂又はモノマーを配合することが好ましい。

上記の樹脂やモノマーの配合割合は、優れた光硬化性が要求される場合には、一般に、3官能以上の多官能アクリレート等の配合が少ないと十分に光硬化が進まず、露光部分が溶出する場合が発生し、また、多すぎると未露光部分でも現像

できなくなる場合が発生し、重合度や酸無水物の構造によってはタックフリー性が失われる虞が生じる。

【 0 0 2 4 】

本発明の熱及び光硬化性樹脂組成物中の、樹脂形成成分は（A）成分、（B）成分、硬化剤及びその他の樹脂又はモノマーであるが、これらは少なくとも1種、好ましくは（A）成分と他の1種、より好ましくは（A）成分、（B）成分及びその他の樹脂又はモノマーであって、三官能以上有する樹脂又はモノマーを必須の成分とするものがよい。樹脂形成成分中の（A）成分の割合は30～80重量%、（B）成分の割合は10～50重量%、その他の樹脂又はモノマーの割合は10～40重量%程度がよい。また、（A）成分100重量部に対する配合割合は、（B）成分0～50重量部、その他の樹脂又はモノマー0～100重量部がよい。

【 0 0 2 5 】

本発明の熱及び光硬化性樹脂組成物においては、無機フィラーとして平均粒子径が5nm～0.5μmのフィラーが使用される。この平均粒子径の範囲にあるものであればフィラーの種類は特に限定されず、マトリックスを構成する樹脂成分との相溶性、分散性等を考慮し適宜選択することができる。中でも、シリカゾルが好ましく、有機溶剤に分散されたシリカゾルがより好ましく、これは市販されているものを用いることができる。

本発明で用いるフィラー平均粒子径は、樹脂組成物の用途等によって多少変動するが、5nm～0.5μmの範囲にあることが必要である。本発明の樹脂組成物を配線基板等の樹脂絶縁として使用する場合には、7nm～0.3μmの範囲が好ましく、更には、10～100nmの範囲にあることが特に好ましい。5nm未満では補強効果が弱く、0.5μmを超えると却って樹脂の機械物性が低下したりする。

【 0 0 2 6 】

本発明で用いる無機フィラーの添加量は、用いるフィラーの性状で若干変動するが、樹脂組成物中の樹脂形成成分100重量部に対して、0.01～5重量部の範囲である。0.01重量部以下では、補強効果が弱く、5重量部以上では、

却って樹脂組成物の信頼性等の特性が低下する。本発明においては、用いるフィラーの平均粒子径が小さいことから、添加量が比較的微量でも効果が得られる。上記添加量の中でも、0.1～1重量部の範囲が好ましい。

【0027】

上記したシリカゾルを用いる場合、有機溶媒に分散されたものを用いることができるが、分散媒としては、メタノール、エチレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノn-プロピルエーテル、メチルエチルケトン、イソプロパノール、ブチルアセテート等が挙げられる。分散媒は特に制限なく用いることができるが、フィラーを樹脂に分散させた場合の分散性等を指標として選択するのがよい。

【0028】

更に、本発明で使用する光重合開始剤若しくは増感剤、すなわち(C)成分については、(A)成分ばかりでなく、必要に応じて配合される光重合性の(メタ)アクリルモノマーや(メタ)アクリルオリゴマーの光重合開始剤として用いられるものであるが、このような目的で使用される(C)成分としては、公知の光重合開始剤、例えばミヒラズケトン等のラジカル発生型のものや、トリアリールスルフォニウム塩、ジアリールヨウドニウム塩等のカチオン発生型等の光重合開始剤を配合することができ、これらは単独でもよいし、また、2種類以上を併用することもできる。なお、(C)成分は熱重合可能な樹脂組成物である場合は、必ずしも必要ではないが、感光、現像等によりパターンを形成させる場合は、重要である。

【0029】

また、このような光重合開始剤を配合する場合には、例えばN,N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N,N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、トリエタノールアミン、トリエチルアミン等のような公知の光増感剤と組み合わせて用いることができ、その際にこれらの光増感剤は単独用いることができるほか、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

この光重合開始剤又は増感剤の使用量は、樹脂形成成分100重量部に対し、合計で0～10重量部、好ましくは1～5重量部の範囲で配合するのがよい。1

0 重量部を超えると吸光割合が大きくなり、光が下部まで浸透しなくなる虞がある。また、(A) 成分を使用する場合は、(A) 成分 1 0 0 重量部に対し、0. 0 1 ~ 1 0 重量部、好ましくは 1 ~ 5 重量部の範囲で配合するのがよい。

【 0 0 3 0 】

また、本発明の光又は熱硬化樹脂組成物には、上記の必須成分と共に必要に応じて、エポキシ樹脂硬化促進剤、重合禁止剤、可塑剤、レベリング剤、消泡剤等の添加剤を配合することができる。エポキシ樹脂硬化促進剤としては、例えばアミン化合物類、イミダゾール化合物、カルボン酸類、フェノール類、第 4 級アンモニウム塩類又はメチロール基含有化合物類等が挙げられる。熱重合禁止剤としては、例えばハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、フェノチアジン等が挙げられる。可塑剤としては、例えばジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、トリクレジル等が挙げられる。消泡剤、レベリング剤としては、例えばシリコン系、フッ素系、アクリル系の化合物等が挙げられる。

【 0 0 3 1 】

更に、本発明の光又は熱硬化樹脂組成物には、必要に応じて溶剤を配合してその粘度を調整することもできる。溶剤としては、上記マトリックス樹脂成分を溶解し、かつ、マトリックス樹脂成分の樹脂及び添加剤と反応しないものである必要があり、これらの条件を満たせば特に制限されるものではない。

本発明の光又は熱硬化樹脂組成物は、溶媒を除いて樹脂形成成分が 9 9 ~ 8 0 重量%、フィラーが 0. 0 1 ~ 5 重量%、開始剤、その他の添加剤が 0. 1 ~ 2 0 重量%の範囲がよく、溶媒は所望の粘度となるように配合される。

更に、本発明の光又は熱硬化樹脂組成物は、ドライフィルムのような形として使用することも可能である。

【 0 0 3 2 】

硬化樹脂層表面への導体層形成法は特に限定されないが、例えば樹脂組成物をスピコート、カーテンコート等基板上に塗布し、乾燥、露光、現像により、回路を形成したのち、熱硬化する。硬化樹脂層表面は、必要ならバフによる平坦化処理を行い、次いで、公知のドライメッキプロセスを適用することができる。次

いで、公知の電解銅メッキを施し、導体層を形成する。

また、本発明の光又は熱硬化樹脂組成物は配線板表面の保護膜、配線板に搭載されるチップ等の保護用の絶縁樹脂層としても使用される。

### 【 0 0 3 3 】

#### 【実施例】

#### 実施例 1 ～ 3

##### 〔樹脂組成物の調製〕

一般式 (1) 及び (2) において、X がフルオレンである化合物を樹脂 (A) として使用し、下記に示す添加物を下記の配合割合で室温にて混合、分散させ、無機フィラー配合量の異なる樹脂固形分約 5 0 重量 % 及び 2 3 ℃ での粘度約 2 0 0 c.p. の実施例 1 ～ 3 の光又は熱硬化性樹脂組成物を得た。ここで、無機フィラーとして、粒子径 1 0 ～ 2 0 n m のシリカゾル (日産化学工業社製オルガノシリカゾル NPC-ST : シリカ含有量 3 0 %) を使用し、その配合量は、樹脂形成成分 9.8 重量部に対し、実施例 1 において 0. 2 5 重量部 (0.83g)、実施例 2 において 0. 5 重量部、実施例 3 において 0. 7 5 重量部 (2.50g) となるようにした。

なお、テトラメチルビフェニルエポキシ樹脂としては、油化シェル社製エピコート YX4000 を、多官能アクリレートとしては、日本化薬社製 TMPTA を、光重合開始剤としては、チバガイギー社製イルガキュアー 6 5 1 を、溶媒としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) を使用した。

### 【 0 0 3 4 】

#### 〔配合割合〕

樹脂 A	3 0 重量部 (60g)
テトラメチルビフェニルエポキシ樹脂	6 重量部 (12g)
多官能アクリレート	1.3 重量部 (26g)
増感剤 (ミヒラーケトン)	0. 0 4 重量部 (0.08g)
光重合開始剤	1 重量部 (2g)
溶媒	5 0 重量部 (100g)

【 0 0 3 5 】

実施例 4

上記光又は熱硬化性樹脂組成物（無機フィラーを除く）200gに、無機フィラーとして日産化学工業社製オルガノシリカゾルEG-ST-ZL（シリカ含有量20%、粒子径70nm）を、樹脂形成成分98重量部に対し、無機フィラー量が0.5重量部となるように加えて光又は熱硬化性樹脂組成物を得た。

【 0 0 3 6 】

比較例 1

上記光又は熱硬化性樹脂組成物から無機フィラーを除いた光又は熱硬化性樹脂組成物を比較例1とした。

【 0 0 3 7 】

比較例 2

無機フィラー（NPC-ST）の配合量を、樹脂形成成分98重量部に対し、10重量部としたこと以外は実施例1と同様にした。

【 0 0 3 8 】

比較例 3

無機フィラー（NPC-ST）の配合量を、樹脂形成成分98重量部に対し、20重量部としたこと以外は実施例1と同様にした。

【 0 0 3 9 】

比較例 4

フィラーとして、平均粒子系2 $\mu$ mのフィラー（綜研化学社製ポリメチルメタクリレートフィラーMX-180）を、樹脂形成成分98重量部に対し0.5重量部配合した以外は実施例1と同様にした。

【 0 0 4 0 】

評価基板調製条件を次に示す。

市販の両面銅張りFR-4基板（日立化成工業株式会社製MCL-E-67、銅配線厚み18 $\mu$ m）を用い、ダンベル形状のパターンが1350 $\times$ 4個描かれた評価用パターンを作成し、株式会社荏原電産ネオブラウンプロセスにより銅表面を粗化し、評価基板を得た。

【0041】

評価基板上に上記光又は熱硬化性樹脂組成物をスピンコート法で $20\mu$ 厚に塗布した。次いで、 $110^{\circ}\text{C}$ で10分間乾燥したのち、 $500\text{W}$ の高圧水銀ランプを用いて $200\text{mj}/\text{cm}^2$ （i-線）となるように露光して光硬化させ、これを用いて新日鐵化学株式会社製現像液V-259ODを用いて現像したのち、空気雰囲気下に $180^{\circ}\text{C}$ 、90分の条件でポストキュアして硬化させ、硬化膜を得た。

【0042】

信頼性評価法

以下の条件で、冷熱衝撃試験を実施し、信頼性とした。

上記条件で作成した評価用基板を用い、タバイ・エスベック株式会社製冷熱衝撃試験機TSB-1Lを用い、 $-65^{\circ}\text{C}\sim 125^{\circ}\text{C}$ （さらし時間各5分）250サイクルの液相浸漬試験を行い、各基板上に発生したクラック発生率を比較した。

信頼性 =  $[1 - (\text{クラック発生数} / \text{全パターン数})] \times 100 (\%)$

【0043】

解像度評価法

膜厚 $20\mu\text{m}$ で回路形成可能な最小ライン/スペース線幅として、評価した。

耐熱性評価法

公知の動的粘弾性法を用いてガラス転移温度（ $T_g$ 点）を測定した。

実施例及び比較例の評価結果を表1に示す。

【0044】

【表 1】

項目	無機フィラー含有量	フィラー粒子径 (nm)	信頼性	解像度	T g 点
単位	重量部	n m	%	$\mu$ m	℃
実施例 1	0 . 2 5	1 0 ~ 2 0	1 0 0	2 0	2 0 0
実施例 2	0 . 5	1 0 ~ 2 0	1 0 0	2 0	2 0 0
実施例 3	0 . 7 5	1 0 ~ 2 0	9 5	2 0	2 0 0
実施例 4	0 . 5	7 0	9 5	2 0	2 0 0
比較例 1	0	—	2 0	2 0	2 0 0
比較例 2	1 0	1 0 ~ 2 0	7 0	2 0	2 0 0
比較例 3	2 0	1 0 ~ 2 0	0	2 0	2 0 0
比較例 4	0 . 5	2 0 0 0	0	2 0	2 0 0

【 0 0 4 5 】

上記実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 4 の結果から明らかなように、微細な無機フィラーを少量分散させたものは、耐クラック性に優れる。また、高ガラス転移温度 (T g)、高解像度を併せ持つ優れた熱又は光硬化性樹脂組成物が得られる。

【 0 0 4 6 】

【発明の効果】

本発明の熱又は光硬化性樹脂組成物は、クラックの発生の少ない信頼性の高い樹脂硬化物を与える。また、使用する樹脂を選択すると、高いガラス転移温度による耐熱性、微細加工性を有するものとなり、特にビルドアップ工法による半導体素子等の電子部品の周辺材料、例えば多層プリント配線基板、W L - C S P 等の絶縁層を形成するための樹脂組成物として有用である。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 クラックの発生の少ない信頼性の高い硬化物を与える熱又は光硬化性樹脂組成物を提供する。これは、高熱性、微細加工性から、ビルドアップ工法による半導体素子等の電子部品の周辺材料、例えば多層プリント配線基板用の材料として有用である。

【解決手段】 プリント配線板の樹脂絶縁層形成用の光又は熱硬化性樹脂組成物であって、光又は熱重合性不飽和化合物を含む樹脂形成成分 1 0 0 重量部に対し、平均粒子径が 5 n m ~ 0 . 5 μ m のシリカゾルのような無機フィラーを 0 . 0 1 ~ 5 重量部含有させてなる光又は熱硬化性樹脂組成物である。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006644]

1. 変更年月日 1999年 8月17日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都品川区西五反田七丁目21番11号

氏 名 新日鐵化学株式会社